

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-97926

⑫ Int. Cl.⁴

G 02 F 1/35

識別記号

305

府内整理番号

7348-2H※

⑬ 公開 平成1年(1989)4月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 有機非線型光学材料

⑮ 特願 昭62-253832

⑯ 出願 昭62(1987)10月9日

⑰ 発明者 池田 秀嗣 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑰ 発明者 川辺 豊 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑰ 発明者 酒井 俊男 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内

⑰ 出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

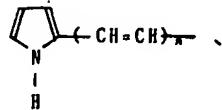
⑰ 代理人 弁理士 稲高 哲夫

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

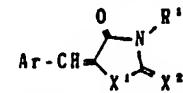
有機非線型光学材料



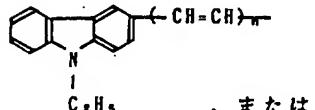
2. 特許請求の範囲

1. ヘテロ環を電子受容基として有する下記一

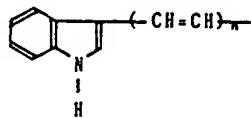
般式で表される有機非線型光学材料。



(式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれカルコゲン原子、
NH、またはNR³で、R¹は水素、炭素数1～
6のアルキル基またはアリール基、R²は炭素
数1～6のアルキル基、Arは電子供与性基を
示す。)

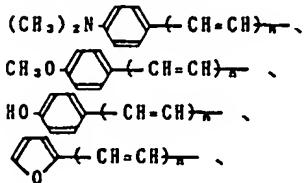


、または



で表されるものである（式中、nは0～4の
整数）特許請求の範囲第1項記載の有機非線
型光学材料。

2. 電子供与性基が、



3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機非線型光学材料に関し、詳しくは
光情報処理、光通信、光計測、光エレクトロニク
スなどの分野において有用な有機系の光学材料に
関する。

〔従来の技術〕

近年、レーザーの発展によってもたらされたコヒーレントで強い光電場は、物質の分極が光電場に対して非線型に応答するという非線型光学効果を可能にした。非線型光学効果を示す物質は、非線型光学材料と呼ばれ、光高調波発生、光整流、光混合、光パラメトリック增幅、位相共役波発生、自己集束効果などさまざまな効果をもたらすことから、光コンピューター、光エレクトロニクスなどの各種素材として注目されている。

従来は無機物、例えば KH_2PO_4 が非線型光学材料として使われてきたが、非線型光学定数が充分大きくなく、吸湿性があるため用途が限られていた。例えばレーザーの高調波発生器として使う場合乾燥ボックス内に固定して使うなどしていた。これに対して非線型光学定数が大きく、吸湿性もない有機物が注目されているが、光損傷に弱い（熱的にあまり安定でない）ため実用品としての用途に耐えるものは未だ得られていない。例え

ば有機非線型光学材料として最も有名な 2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) の融点は 131 ~ 3 °C である。

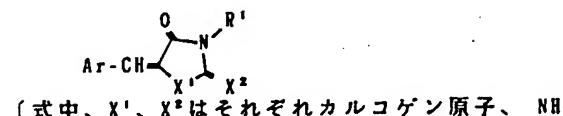
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、光損傷に強く、熱的に安定で非線型光学定数の大きな有機非線型光学材料を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

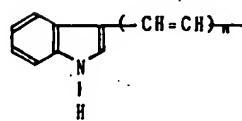
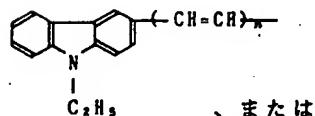
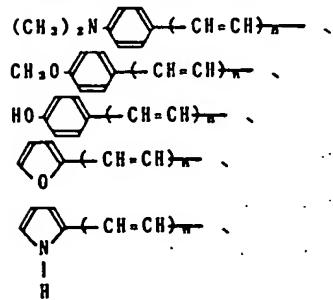
本発明者らは優れた実用性を有する有機非線型光学材料について鋭意研究を重ねた結果、特定なヘテロ環を電子受容基として有する化合物からなる有機非線型光学材料が前記目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明はヘテロ環を電子受容基として有する下記一般式で表される有機非線型光学材料を提供するものである。



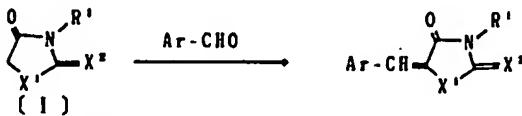
上記一般式におけるカルコゲン原子としては、酸素、イオウ、セレン、テルル、ボロニウムが挙げられる。 X' としては好ましくは NH または S である。 R^1 としては好ましくは水素である。 R^2 としてはメチル基、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

電子供与性基 Ar としては、例えば



(ただし n は 0 ~ 4 の整数)などを挙げることができる。

本発明のヘテロ環化合物は、下記式に示されるように、電子供与性基を有するアルデヒド化合物と (I) で表されるローダニン ($\text{R}^1 = \text{H}$ 、 $\text{X}' = \text{X}'' = \text{S}$)、ヒグントイン ($\text{R}^1 = \text{H}$ 、 $\text{X}' = \text{NH}$ 、 $\text{X}'' = \text{O}$)、クレアチニン ($\text{R}^1 = \text{H}$ 、 $\text{X}' = \text{NCH}_3$ 、 $\text{X}'' = \text{NH}$) などの化合物とを反応させる 1 段階の簡単な反応により合成することができる。



反応条件は特に限定するものではないが、モル

ホリン／グリセリンまたはNaOAc/Ac₂Oなどの溶媒の存在下で好ましくは90～130℃で、1時間～6時間反応させることにより容易に合成することができる。

(実施例)

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら限定されるものではない。

合成例1

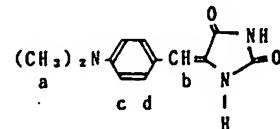
5-(4'-ジメチルアミノベンジリデン)-ヒダントインの合成

ヒダントイン2g(20ミリモル)、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド3g(20ミリモル)、モルホリン1mℓをグリセリン30mℓにとかし、120℃で1時間加熱した。生じた結晶を濾別し、水、メタノールの順に洗浄して黄色結晶4.1g(収率89%)を得た。

このものの融点は270℃(分解)であり、紫外

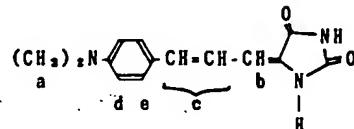
外-可視吸収スペクトル(ジメチルスルホキシド(DMSO)溶媒)の吸収極大波長λ_{max}は390nmであり、その波長におけるモル吸光係数εは3.3×10⁴M⁻¹cm⁻¹)であった。また、¹H-NMR(HMDS/d⁶-DMSO)の結果は第1表のとおりであった。

これらの結果から、ここで得られた黄色結晶は下記構造式で示される化合物であることがわかる。



第1表

δ 値	分裂	帰属	積分比	理論比
2.90	s	a	6.1	6
6.23	s	b	1.0	1
6.60	d	c	2.0	2
7.35	d	d	2.1	2



第2表

δ 値	分裂	帰属	積分比	理論比
2.92	s	a	6.2	6
6.23	d	b	1.0	1
6.6～7.4	m	c		2
6.65	d	d	6.5	2
7.41	d	e		2

合成例2

5-(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)-ヒダントインの合成

ヒダントイン2g(20ミリモル)、4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド3.5g(20ミリモル)、モルホリン1mℓをグリセリン30mℓにとかし、120℃で1時間加熱した。生じた結晶を濾別し、水、メタノールの順に洗浄して赤色結晶2.1g(収率41%)を得た。

このものの融点は280℃(分解)であり、紫外外-可視吸収スペクトル(ジメチルスルホキシド(DMSO)溶媒)の吸収極大波長λ_{max}は420nmであり、その波長におけるモル吸光係数εは4.2×10⁴M⁻¹cm⁻¹)であった。また、¹H-NMR(HMDS/d⁶-DMSO)の結果は第2表のとおりであった。

これらの結果から、ここで得られた赤色結晶は下記構造式で示される化合物であることがわかる。

合成例3

5-(4'-ジメチルアミノベンジリデン)ローダニンの合成

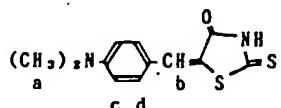
ローダニン2g(15.0ミリモル)、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド2.2g(15.0ミリ

第3表

モル)、酢酸ナトリウム2.5 g (30 ml) を氷酢酸60 mlにとかし、100°Cで1時間加熱した。水100 mlを加えて1時間室温で攪拌し、生じた結晶を濾別し、水、メタノールの順に洗浄して赤色針状晶3.6 g (収率90%)を得た。

このものの融点は288°Cであり、紫外-可視吸收スペクトル(ジメチルスルホキシド(DMSO)溶媒)の吸収極大波長 λ_{max} は480 nmであり、その波長におけるモル吸光係数 ϵ は $3.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であった。また、¹H-NMR(HMDS/d⁶-DMSO)の結果は第3表のとおりであった。

これらの結果から、ここで得られた赤色針状晶は下記構造式で示される化合物であることがわかる。



上記関係式は巨視的な分極と電界の関係式であるが、分子1個に対しても同様な式が成り立つと考えられる。つまり、有機分子の微視的分極 μ は次式で表される。

$$\mu = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

(式中、 μ_0 は永久双極子モーメント、Eは光による電界、 α は分極率、 β は二次の非線型光学定数、 γ は三次の非線型光学定数を示す。)

ここで、非線型光学定数である β 、 γ や χ_1 、 χ_2 はそれぞれ関連があり、一つが大きいものは他の値も大きいと考えられる。また、 β 、 γ や χ_1 、 χ_2 等の非線型光学定数の大きいものほど大きな非線型光学効果を発現するものである。しかも永久双極子モーメントである μ_0 は物質の違いによる差はあまりなく、ほとんどの物質が $3 \times 10^{-10} \sim 10 \times 10^{-10} \text{ esu}$ 程度である。したがって、各物質の $\mu_0\beta$ を測定して比較すれば、その値の違いは β 値に起因するものと考えてよい。

それ故、 $\mu_0\beta$ 値を測定すればその物質の非線型光学効果の程度が直ちに測定できることとなる。

δ 値	分裂	帰属	積分比	理論比
2.95	s	a	5.9	6
6.70	d	b	2.0	2
7.30	d	c	2.9	2
7.39	s	d	1	

次に、これら合成例1～3で得られたヘテロ環化合物の非線型光学効果の測定実験を実施例に示すがそれに先立って実施例で測定する $\mu_0\beta$ (永久双極子モーメントと二次の非線型光学定数の積)の意義について若干の説明を加える。

一般に光が物質に入射すると、光の電界Eによって、分極Pが生じ、その関係は次式

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots$$

で表される。ここで χ_1 は感受率、 χ_2 は二次の非線型光学定数、 χ_3 は三次の非線型光学定数である。

実施例1～3

合成例1～3で得られたヘテロ環化合物の $\mu_0\beta$ の値を第1図に示すようにして測定した。

即ち、第1図が試料の第二高調波(SHG)の強度を測定して $\mu_0\beta$ を算出するために使用する装置のブロック図であり、まず試料(合成例で得られたヘテロ環化合物)をD.M.S.O溶媒に濃度0.1～1.0重量%となるように溶解し、これを試料セル2に入れる。次にこの試料セルに高電圧バルサー8により $3 \times 10^8 \text{ V/m}$ の電界をパルス的に印加した。光源はQスイッチYAGレーザー1の基本波(1.064 μm)を用い、偏光面を電界と平行に入射した。発生したSHGを分光器3で分けて受光器4に集め、ここで得られたMacker干涉縞のピーク強度と間隔のデータを増幅器5、A/Dコンバーター6を通じてコンピュータ-7で処理し、 $\mu_0\beta$ を求めた。結果を第4表に示す。

なお、上述の実験方法は、C.C. Teng and A.P.

Garito, Phys. Rev. B., 28, 6766 (1983)に報告された方法とほぼ同じものである。

比較例 1

上記実施例において合成例で得られたヘテロ環化合物の代わりに、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)を用いたこと以外は、実施例と同様の操作を行った。結果を第4表に示す。

第4表

No.	試料化合物	$\mu \cdot \beta$ (esu)
実施例 1	合成例 1 の化合物	180×10^{-48}
実施例 2	合成例 2 の化合物	1500×10^{-48}
実施例 3	合成例 3 の化合物	470×10^{-48}
比較例 1	NMA	270×10^{-48}

(発明の効果)

本発明のヘテロ環化合物は、大きい $\mu \cdot \beta$ 値を有し、すぐれた非線型光学効果とりわけ大きなSHGの効果を発現する。また、光損傷に強く、熱的に安定である。

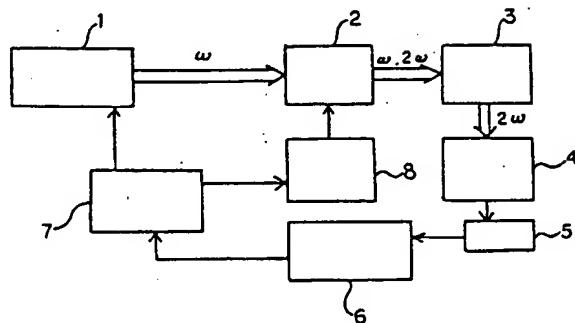
したがって、本発明のヘテロ環化合物は、半導体レーザー光源や演算素子、光双安定素子、光変調器、光スイッチなどのデバイスとして、光通信、光情報処理、光計測などに有効かつ幅広く利用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例および比較例で行った試料の $\mu \cdot \beta$ 値を求める実験に用いた装置のブロック図である。

図中、1はQスイッチYAGレーザー、2は試料セル、3は分光器、4は受光器、5は増幅器、6はA/Dコンバーター、7はコンピューター、8は高電圧パルサーを示す。

第1図



第1頁の続き

(5) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
// C 07 D	233/76	7624-4C
	233/78	7624-4C
	233/86	7624-4C
	263/44	7624-4C
	263/46	7624-4C
	277/36	7431-4C
	403/06	6761-4C
	207	6761-4C
	209	6761-4C
	405/06	6761-4C
	235	6529-4C
	413/06	6529-4C
	207	6529-4C
	209	6529-4C
	307	6529-4C
	417/06	6529-4C
	207	6529-4C
	209	6529-4C
	307	6529-4C